

BEST AVAILABLE COPY**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-261840
(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.CI. C09J 7/02
C09J133/00

(21)Application number : 2002-061380 (71)Applicant : OJI PAPER CO LTD
(22)Date of filing : 07.03.2002 (72)Inventor : KUNIHIRO AKIRA

(54) ADHESIVE SHEET**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tamper-proof adhesive sheet allowing easy detection of forged certificates, unauthorized use of campaign labels, etc., or opened packages through color development in its recording layer.

SOLUTION: The adhesive sheet is prepared by laminating a surface substrate, an adhesive layer and a release sheet. The adhesive sheet has at least one self-coloring pressure-sensitive recording layer which contains a developer and a basic dye-containing microcapsule on the surface substrate and the adhesive layer on the recording layer side.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The pressure sensitive adhesive sheet characterized by having self-color-enhancing pressure sensitive recording layer much more at least which contains the microcapsule which connoted basic dye on the surface base material, and a developer in the pressure sensitive adhesive sheet which comes to carry out the laminating of a surface base material, a binder layer, and the exfoliation sheet, and having a binder layer in this recording layer side.

[Claim 2] The pressure sensitive adhesive sheet according to claim 1 which much more resin layer was prepared [pressure sensitive adhesive sheet] at least on said recording layer, and made the binder layer form on this resin layer.

[Claim 3] A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claim 1 which said resin layer becomes from the ultraviolet curing mold resin or heat-curing mold resin containing a silicone system additive, or claim 2.

[Claim 4] A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claims 1-2 said whose binders are acrylic binders and whose adhesive strength to the corrugated paper measured according to the measuring method of the ordinary state adhesion of JIS-Z-0237 is 80Ns/m or more.

[Claim 5] A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claims 1-4 said whose surface base materials are transparent films.

[Claim 6] Operation of a pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of claims 1-5 by which a binder remains in an adherend side in case said pressure sensitive adhesive sheet is removed from adherend.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a pressure sensitive adhesive sheet. It is the pressure sensitive adhesive sheet stuck on opening opening of the load packed up by bonds, such as a guarantee and a goods guarantee label, the campaign label with which a certain privilege is acquired by collecting labels, the box, etc. in detail. Furthermore, by coloring of a recording layer It is related with the pressure sensitive adhesive sheet for alteration prevention which can be judged easily what the label tended to be removed from forgery of bonds or the pasteboard of expiration, and it was going to use again, that the package was opened, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The pressure sensitive adhesive sheet is used by objects for stamps, such as an object for commerce, an object for office work, and a stamp, the object for delivery cut-forms, the object for production control, home use, etc., reaching far and wide very much. The general configuration of a pressure sensitive adhesive sheet is changed into the condition of having put the binder between the surface base material and the exfoliation sheet. Recently, a remover and a release agent are applied to one side of a surface base material, and the object without the releasing paper which prepares and carries out the laminating of the binder layer to the opposite side is also developed.

[0003] Paper, a film, a synthetic paper, or the metal foil is used for a base material. Generally the remover like a silicone compound or a fluorine compound is applied to the exfoliation sheet of a pressure sensitive adhesive sheet. In addition, the resin coating paper which prepared the application layer which uses a water soluble polymer etc. and pigments, such as polyvinyl alcohol and starch, as a principal component in the laminated paper which carried out the lamination of the resin films, such as polyethylene, to high density stencil paper like glassine, clay court paper, kraft paper, paper of fine quality, etc. or kraft paper, paper of fine quality, etc. is raised to the base material for exfoliation sheets.

[0004] Moreover, as a binder, the various binders of emulsion molds, such as a rubber system, acrylic, and a vinyl ether system, a solvent mold, or a non-solvent mold are used. This pressure sensitive adhesive sheet also has the thing of the re-exfoliation type exfoliated and canceled, after attaining the purpose of a display from the permanent adhesion type used permanently, stuck to adherend after being stuck and stuck on goods etc., and the relation of goods etc.

[0005] Although there are a delivery cut-form, a stamp, a stamp, etc. for delivery which consist of each cut-form which filed, for example as an appendix for labels, such as a physical distribution management and a contents display of a product, a magazine, etc., and printed forms, such as a ***** seal, various emblems, a destination display vote, a custody vote, and a bracing vote, as operation of a pressure sensitive adhesive sheet Recently, an alteration prevention label, a forged prevention label, etc. which prevent sampling, exchange, etc. of the contents included in packing containers, such as forgery of various bonds and a box, can be considered.

[0006] These alteration prevention labels and a forged prevention label are using a weak base material as a surface base material for example, and opening is checked because adhesion with a base material prints in bad ink beforehand on the base material film, perform adhesion processing and the ink section separates [that by which a base material is torn and opening is checked when a label is removed, and] from a film base material in the case of exfoliation.

[0007] However, for example, by the thing using a weak base material, it is possible not to leave the trace of exfoliation to a sheet but to remove carefully, and it is again stuck on another label. Moreover, if ink doubles a location and also makes the object of the type peeled off a base material paste it up again, it is not easy to

distinguish to once have been removed visually. Moreover, though the above-mentioned problem was solvable by observing in a detail, skill of time amount long for that purpose and an observer was needed, and it was not realistic.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Coloring of a recording layer had been opened [the unauthorized use of forgery of bonds, a campaign label, etc. and the package] by this invention to offer the pressure sensitive adhesive sheet for alteration prevention which can be judged easily.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention includes each following invention.

(1) The pressure sensitive adhesive sheet which it has [pressure sensitive adhesive sheet] self-color-enhancing pressure sensitive recording layer containing the microcapsule which connoted basic dye, and a developer much more at least, and made the binder layer form on a surface base material at this recording layer side in the pressure sensitive adhesive sheet which comes to carry out the laminating of a surface base material, a binder layer, and the exfoliation sheet.

(2) The pressure sensitive adhesive sheet given in (1) term which much more resin layer was prepared [given] at least on said recording layer, and made the binder layer form on this resin layer.

(3) A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of (1) term which said resin layer becomes from the ultraviolet curing mold resin or heat-curing mold resin containing a silicone system additive, or (2) terms.

(4) said -- a binder -- acrylic -- a binder -- it is -- and -- JIS-Z - 0237 -- an ordinary state -- adhesion -- a measuring method -- applying correspondingly -- having measured -- corrugated paper -- adhesive strength -- 80 -- N/m -- more than -- it is -- (-- one --) -- a term - (-- two --) -- a term -- some -- one -- a term -- a publication -- a pressure sensitive adhesive sheet .

(5) A pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of the (1) term - (4) term said whose surface base material is a transparent film.

(6) Operation of a pressure sensitive adhesive sheet given in any 1 term of the (1) term - (5) term by which a binder remains in an adherend side in case said pressure sensitive adhesive sheet is removed from adherend.

[0010]

[Embodiment of the Invention] In the pressure sensitive adhesive sheet which carries out the laminating of a surface base material, a binder layer, and the exfoliation sheet one by one, and becomes as this invention was described above By sticking self-color-enhancing pressure sensitive recording layer containing the microcapsule which connoted the basic dye prepared in one side of a surface base material, and a developer much more at least, and a binder layer In case a pressure sensitive adhesive sheet is removed from adherend, a recording layer colors by the exfoliation resistance, and the label which can distinguish forgery and having been used improperly and opened [of the label] easily is offered. And in order to obtain such a pressure sensitive adhesive sheet, in case it is going to tear off a label for this recording layer and a binder layer from lamination and adherend using the self-color-enhancing pressure sensitive recording layer which consists of a microcapsule which connoted basic dye, and a developer as a recording layer of a surface base material, the description is in the place which a self-color-enhancing pressure sensitive recording layer colors by the exfoliation resistance.

[0011] Especially as a surface base material of this invention, it is not limited, various films, such as papers, such as coated paper, such as paper of fine quality, art paper, coat paper, and cast paper, stencil paper of those, and vacuum evaporationo paper, polyethylene terephthalate and polypropylene, polyethylene, a vinyl chloride, polystyrene, and an acrylic, a synthetic paper, etc. can be used, and it is suitably used according to the operation of a pressure sensitive adhesive sheet. That is, in order to distinguish having removed once by coloring, the transparent film base material was used, and distinction is [direction] easy and it is more desirable than opaque paper and an opaque synthetic paper. In addition, the self-color-enhancing pressure-sensitive recording sheet other than the above-mentioned surface base material may be used as a base material as it is.

[0012] The application liquid which forms the above-mentioned self-color-enhancing recording layer can consist of a microcapsule, a developer, an inorganic pigment, adhesives, and a SUCHIRUTO agent, and can carry out **** addition of the various well-known assistants in the other pressure-sensitive recording sheet manufacture fields.

[0013] Although the gelatin system capsule by the coacervation method was in use as a microcapsule, in current, the synthetic microcapsule by the in-situ polymerization method and interfacial polymerization has become in use, as resin for microcapsule wall membrane by the in-situ polymerization method, melamine-

formaldehyde resin, formaldehyde resin, etc. are mentioned and polyurethane resin, polyurea resin, etc. are mentioned as resin for microcapsule wall membrane by interfacial polymerization.

[0014] As a developer of the self-color-enhancing recording layer of this invention, inorganic system developers, such as the acid clay, the activated clay, attapulgite, a zeolite, a bentonite, a silica, and silicic-acid aluminum, organic system developers, such as phenol polymers, such as a phenolaldehyde polymer and a phenol-acetylene polymer, and salicylic acid derivatives, etc. are mentioned, for example. Especially, compared with an inorganic system developer, its printing concentration is high, and since the organic system developer is excellent in lightfastness, it is desirable.

[0015] As the above-mentioned organic system developer, for example A salicylic acid, 3-phenyl salicylic acid, 3-cyclohexyl salicylic acid, 3-tert-butyl-5-methylsalicylic acid, 3, a 5-G tert-butyl salicylic acid, a 3-methyl-5-benzyl salicylic acid, A 3-phenyl-5-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) salicylic acid, a 3-cyclohexyl-5-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) salicylic acid, 3-(alpha and alpha-dimethylbenzyl)-5-methylsalicylic acid, 3, 5-G (alpha-methylbenzyl) salicylic acid, 3, 5-G (alpha and alpha-dimethylbenzyl) salicylic acid, a 3-(alpha-methylbenzyl)-5-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) salicylic acid, A 4-methyl-5-cyclohexyl salicylic acid, a 2-hydroxy-1-benzyl-3-naphthoic acid, A 1-benzoyl-2-hydroxy-3-naphthoic acid, a 3-hydroxy-5-cyclohexyl-2-naphthoic acid, A 2-hydroxy-4-[(4-carboxy-5-hydroxy) phenyl]-1-naphthoic acid, A 3-methyl-5-(ISO) nonyl salicylic acid, a 3-methyl-5-(ISO) dodecyl salicylic acid, A 3-methyl-5-(ISO) pentadecyl salicylic acid, a 3-methyl-5-(alpha-methylbenzyl) salicylic acid, A 3-methyl-5-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) salicylic acid, 3, a 5-G sec-butyl salicylic acid, 3, 5-G tert-butyl-6-methylsalicylic acid, a 3-tert-butyl-5-phenyl salicylic acid, 3, a 5-G tert-amyl salicylic acid, a 3-cyclohexyl-5-(ISO) nonyl salicylic acid, A 3-phenyl-5-(ISO) nonyl salicylic acid, a 3-(alpha-methylbenzyl)-5-(ISO) nonyl salicylic acid, A 3-isopropyl-5-(ISO) nonyl salicylic acid, 3-(ISO) nonyl salicylic acid, 3-(ISO) nonyl-5-methylsalicylic acid, a 3-(ISO) nonyl-5-cyclohexyl salicylic acid, A 3-(ISO) nonyl-5-phenyl salicylic acid, a 3-(ISO) nonyl-5-(alpha-methylbenzyl) salicylic acid, A 3-(ISO) nonyl-5-(4, alpha-dimethylbenzyl) salicylic acid, A 3-(ISO) nonyl-5-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) salicylic acid, 5-(ISO) nonyl salicylic acid, 3-(ISO) nonyl-6-methylsalicylic acid, A 3-tert-butyl-5-(ISO) nonyl salicylic acid, 3, 5-JI (ISO) nonyl salicylic acid, 3-(ISO) dodecyl salicylic acid, 3-(ISO) dodecyl-5 methylsalicylic acid, 3-(ISO) dodecyl-6-methylsalicylic acid, a 3-isopropyl-5-(ISO) dodecyl salicylic acid, A 3-(ISO) dodecyl-5-ethyl salicylic acid, 5-(ISO) dodecyl salicylic acid, 3-(ISO) pentadecyl salicylic acid, 3-(ISO) pentadecyl-5-methylsalicylic acid, 3-(ISO) pentadecyl-6-methylsalicylic acid, 5-(ISO) pentadecyl salicylic acid, A 3-cyclohexyl-5-(alpha-methylbenzyl) salicylic acid, a 3-phenyl-5-(alpha-methylbenzyl) salicylic acid, 3-(alpha-methylbenzyl) salicylic acid, 3-(alpha-methylbenzyl)-6-methylsalicylic acid, 3-(alpha-methylbenzyl)-6-methylsalicylic acid, a 3-(alpha-methylbenzyl)-5-phenyl salicylic acid, A 3-(alpha-methylbenzyl)-5-BUROMO salicylic acid, 3-(alpha, 4-dimethylbenzyl)-5-methylsalicylic acid, 3, 5-JI (alpha, 4-dimethylbenzyl) salicylic acid, 3-(alpha and alpha-dimethylbenzyl)-6-methylsalicylic acid, 5-(4-mesityl methylbenzyl) salicylic acid, a benzyl-ized styrene-ized salicylic acid, Aromatic carboxylic acid and polyvalent metallic salt, such as a 2-hydroxy-3-(alpha and alpha-dimethylbenzyl)-1-naphthoic acid or a 3-hydroxy-7-(alpha and alpha-dimethylbenzyl)-2-naphthoic acid, a pinene-ized salicylic acid, and a benzyl-ized styrene-ized salicylic acid, are mentioned. As a concrete example of polyvalent metal, magnesium, calcium, zinc, aluminum, iron, cobalt, nickel, etc. are mentioned. these are independent -- or it is mixed and used.

[0016] As basic dye by which endocyst is carried out to the microcapsule of this invention For example, 3 and 3-bis(p-dimethylamino phenyl)-6-dimethylamino phthalide, Thoria reel methane system compounds, such as 3 and 3-bis(p-dimethylamino phenyl) phthalide and 3-(p-dimethylamino phenyl)-3-(1, 2-dimethyl Indore-3-IRU) phthalide, 4 and 4-screw-dimethylamino benzhydryl benzyl ether and N- diphenylmethane system compounds, such as 2, 4, and 5-TORIKURORO phenyl leuco auramine, -- 7-diethylamino-3-chlorofluoran, 7-diethylamino-3-chloro-2-methyl fluoran, Fluoran system compounds, such as 2-phenylamino-3-methyl-6-(N-ethyl-N-p-tolylamino) fluoran, Thiazin system compounds, such as benzoyl leuco methylene blue and p-nitrobenzoyl leuco methylene blue, Spiro system compounds, such as 3-methyl-spirodinaphthopyran, 3-ethyl-spirodinaphthopyran, 3-propyl-spirodinaphthopyran, and 3-propyl-spiro-dibenzo PIPERAN, etc. are mentioned.

[0017] As an inorganic pigment, **** use of a zinc oxide, magnesium oxide, titanium oxide, an aluminum hydroxide, a calcium carbonate, magnesium sulfate, the calcium sulfate, etc. is carried out. As adhesives, starch, casein, gum arabic, a carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, a styrene butadiene copolymer latex, a vinyl acetate system latex, etc. are blended, for example. The starch granule which has bigger particle diameter than a capsule as a SUCHIRUTO agent, cellulose powder, inorganic powder, etc. are used.

[0018] After carrying out mixed stirring of each above-mentioned application liquid component, a self-color-enhancing pressure sensitive recording layer prepares separately the application liquid which applies to a base material or contains a capsule, and the application liquid containing a developer, and is obtained by carrying out laminating spreading at a base material. Although especially coverage does not limit, it is applied to a base material with dry weight by the usual coating equipments, such as about two 5 - 12 g/m, an air knife coater, a blade coating machine, a roll coater, a size press coating machine, a gate roll coater, a curtain coating machine, and a short dwell coating machine.

[0019] Next, it is desirable to prepare much more resin layer at least on the recording layer of a surface base material, since poor coloring of the recording layer by the plasticization matter in a binder layer is prevented. Furthermore, since a binder remains in an adherend side and the alteration prevention effectiveness improves by preparing the resin layer using the ultraviolet-rays hardening resin or heat-curing mold resin containing a silicone system additive in case a label is torn off, it is desirable.

[0020] As a resin constituent of the above-mentioned ultraviolet curing mold, it may be the polymerization nature resin constituent which contains the monomer, the prepolymer or polymer, and photopolymerization initiator of photopolymerization nature as an indispensable component, and any of the monomer of a compound which has the unsaturated bond radical generally called the ionizing-radiation hardenability matter, a prepolymer, and a polymer are sufficient. As these resin constituents, for example (meta) An acrylic acid, a methyl acrylate (meta), An ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) lauryl, (Meta) Tridecyl acrylate, acrylic-acid (meta) stearyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta)-2-ethoxyethyl, (Meta) Acrylic-acid-2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid dimethylaminoethyl, an acrylic-acid (meta) diethylaminoethyl, (Meta) An acrylic-acid allyl compound, JI (meta) acrylic-acid (Tori) ethylene glycol, (Meta) JI (meta) acrylic-acid (Pori) propylene glycol, the JI (meta) acrylic acid -1, 3-butylene glycol, Acrylic ester system resin, such as JI (meta) acrylic-acid-1,6-hexanediol and 1,4-butanediol diacrylate, (Meta) Epoxy acrylate resin, such as metaglycidyl acrylate, the urethane acrylate system resin which consists of hydroxy acrylate and diisocyanate are mentioned.

[0021] As a photopolymerization initiator, the isobutyl benzoin ether, the isopropyl benzoin ether, Benzoin ether, such as benzoin ethyl ether and benzoin methyl ether, alpha-ASHIROKI SIMM ester, such as the 1-phenyl -1 and a 2-propane dione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, Benzyl ketals, such as a 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, benzyl, and a hydroxy cyclohexyl phenol ketone A diethoxy acetophenone, 2-hydroxy - Acetophenone derivatives, such as 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, Ketones, such as a benzophenone, 1-chloro thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-ethyl thioxan ton, and 2-chlorobenzo phenon, are mentioned.

[0022] Moreover, the resin constituent of a heat-curing mold is resin which has a cross linking agent and this cross linking agent, and the functional group that reacts, and is resin which carries out bridge formation hardening with heat. As these resin constituents, the copolymer of cross linking agents, such as phenoxy resin, polyvinyl butyral resin, cellulose acetate propionate, and cellulose acetate butylate, the monomer which has resin with the radical which reacts, and a functional group, and other monomers, for example, a vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate-hydroxypropyl acrylate copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate-maleic-anhydride copolymer, etc. can be mentioned, for example.

[0023] As a cross linking agent in heat bridge formation, an isocyanate system, an amino resin system, a phenol resin system, an amine system, an epoxy system, etc. are mentioned, and, as for the addition of these cross linking agents, it is desirable to add so that the ratio of the functional group of the cross linking agent to the number of the functional groups contained in resin may be set to 0.01-3.

[0024] Moreover, in these resin layers, an ultraviolet ray absorbent may be added in order to give the weatherability of a label. in this case, a resin layer -- much more -- ** -- although you may carry out, the layer containing an ultraviolet ray absorbent and another layer may be made the bilayer configuration which carried out the laminating. Especially as an ultraviolet ray absorbent, it is not limited, the **** use of the well-known ultraviolet ray absorbent can be carried out, and it is desirable to the resin solid content 100 mass section 5 - 50 mass section and to make the addition of the ultraviolet ray absorbent to resin into 10 - 30 mass section preferably.

[0025] Spreading of these resin layer may use the usual coating equipments, such as an air knife coater, a blade coating machine, a roll coater, a size press coating machine, a gate roll coater, a curtain coating machine, a short dwell coating machine, a gravure coating machine, a die coating machine, and a lip coating machine, and may apply them using various printing methods, such as letterpress, flexo one, offset, a screen,

and gravure. As for the above-mentioned resin layer, it is preferably desirable to be applied to the thickness of 1-5 micrometers 0.5-8 micrometers. If the barrier nature to the binder layer of a resin layer is not fully demonstrated, and it incidentally may not have an alteration prevention function on the other hand, if it is less than 0.5 micrometers, and 8 micrometers is exceeded, since resin will break in the bending stress of the increase of the stiffness of resin, and a few and a recording layer will color before the target coloring, it is not desirable.

[0026] As an acrylic binder of this invention, the copolymer which is the principal component is a copolymer which used the acrylic monomer as the principal component. As an acrylic monomer For example, an acrylic acid, a methacrylic acid, butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) hexyl, Acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid stearyl, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid propyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Metaglycidyl acrylate, acrylic-acid (meta) hydroxyethyl, (Meta) Acrylic-acid hydroxypropyl, acrylamide (meta), (Meta) Acrylamide, N-butoxy methyl (meta) acrylamide, (Meta) N-methylol (meta) acrylamide, N, and N'-dimethyl (meta) acrylamide, (Meta) Acrylic-acid dimethylaminoethyl, an acrylic-acid (meta) diethylaminoethyl, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. are mentioned. Moreover, as a copolymerizable monomer, ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid content monomers, such as a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a monoalkyl maleic acid, a monoalkyl itaconic acid, and a monoalkyl fumaric acid, a divinylbenzene, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, a vinyl chloride, styrene, ethylene, etc. are mentioned, for example except these acrylic monomer.

[0027] Especially about the manufacture approach of the copolymer using the above-mentioned monomer, it is not limited and is manufactured by the approach that the approach of carrying out emulsion polymerization by the drainage system under existence of the approach of carrying out solution polymerization under existence of water, a solvent, a chain transfer agent, a polymerization initiator, etc., an emulsifier, a chain transfer agent, a polymerization initiator, a dispersant, etc. is well-known.

[0028] As a polymerization initiator used in the case of a polymerization, the polymerization initiator of the so-called redox system which consists of combination with peroxides, such as azo system compounds, such as - azobisisobutyronitril, and persulfate [, such as potassium persulfate and ammonium persulfate,], 2, and 2 '2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), a hydrogen peroxide, benzoyl peroxide, and lauryl peroxide, ammonium persulfate and sodium sulfite, acid sodium sulfite, etc., for example is mentioned. It is good 0.2 to 2 mass %, and to make the amount of the polymerization initiator used into 0.3 - 1 mass % extent preferably to the monomer whole quantity which usually ** to a polymerization.

[0029] As a chain transfer agent added on the occasion of copolymerization, thioglycolic acid ester, such as alkyl mercaptan, such as an octyl mercaptan, a nonyl mercaptan, a DESHIRU mercaptan, and dodecyl mercaptan, thioglycolic acid octyl, thioglycolic acid nonyl, 2-ethylhexyl thioglycolate, and beta-mercaptopropionic acid-2-ethylhexyl, 2, 4-diphenyl-4-methyl-1-pentene, a 1-methyl-4-isopropylidene-1-cyclohexene, etc. can be mentioned. The copolymer obtained becomes a low odor and is desirable when thioglycolic acid ester, 2, 4-diphenyl-4-methyl-1-pentene, and a 1-methyl-4-isopropylidene-1-cyclohexene are used especially. In addition, 0.001-3 mass % extent accommodation of all the monomers to which the polymerization of the amount of the chain transfer agent used is carried out is carried out.

[0030] Furthermore, the plasticization matter can also be added in order to prepare the physical properties of a binder. As plasticization matter, for example A glycerol, sorbitol, mannite, Sugar-alcohol, such as dulcite, idit, erythritol, arabite, and adonitol Polyethylene oxide or polypropylene oxide, and a glycerol, Copolymers and polyethylene glycols with polyhydric alcohol, such as xylitol trio KISHIISO butane and sorbitol, The copolymer of polyether polyols, such as a polypropylene glycol, and ethylene oxide and propylene oxide, Nonionic surfactants, such as polyoxyethylene alkyl ester, polyoxyethylene alkyl ETERU, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, and a polyoxyethylene polyoxypropylene glycol, etc. are mentioned. in addition, the surfactant of nonionicity also in these plasticization matter, such as polyoxyethylene alkyl ester, such as polyoxyethylene alkyl ETERU, such as the polyoxyethylene lauryl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene olein ether, and the polyoxy higher-alcohol ether, and polyoxyethylene oleate, -- the stability of the binder after addition -- good -- a base material -- also oozing out -- since there is nothing, it is desirable. This matter is good to use an addition in the range of 0.5 - 10 mass % preferably below 10 mass % to copolymer 100 mass % in consideration of adhesive ability.

[0031] Moreover, also in case a binder is manufactured in an emulsion polymerization, when nonionic surfactants, such as polyoxyethylene alkyl ester, such as polyoxyethylene alkyl ETERU, such as the polyoxyethylene lauryl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene olein ether, and the polyoxy higher-alcohol ether, and polyoxyethylene oleate, are used as

an emulsifier, air bubbles are more desirable at that of ** for generating at the time of binder coating. [0032] the monomer concentration at the time of a polymerization -- usually -- 30 to 70 mass % -- 40 - 60 mass % extent is preferably suitable. Moreover, a polymerization reaction is usually performed over 2 - 8 hours under 60-100-degree C temperature conditions. Furthermore, **** addition of a wetting agent, a leveling agent, a thickener, a defoaming agent, the antiseptics, etc. can be carried out. Moreover, if wished especially, an ethylene-vinylacetate copolymer and an ethylene-vinyl acetate-acrylic copolymer can also be added in order to raise physical properties, such as adhesive strength to the engine performance, especially polyolefine system adherend of a binder, and cohesive force. As for these matter, it is desirable to do 3-30 mass % addition of to copolymer 100 mass % in consideration of adhesive balance.

[0033] Especially the base material for exfoliation sheets of this invention is not what is limited. A film, Laminated a synthetic paper and polyethylene in paper of fine quality, glassine, etc. To the so-called polylaminated paper, clay court paper, glassine, kraft paper, or paper of fine quality For example, casein, a dextrin, starch, a carboxymethyl cellulose, Methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Polyvinyl alcohol, a styrene-butadiene copolymer, a methyl methacrylate-butadiene copolymer, The base material which prepared the filling layer which used nature or synthetic resin, and/or pigments, such as an ethylene-vinyl chloride copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, and an acrylic ester copolymer, as the principal component can be mentioned. When it is suitably used properly by the application of the pressure sensitive adhesive sheet as a product, for example, is used by an auto labeler etc. as a label, its glassine which has photoelectric-tube fitness is desirable, and if these base materials for exfoliation sheets are applications recycled as a used paper raw material, it is desirable [base materials] to use the base material in which the disaggregation of those other than a film, a synthetic paper, and a polylaminated paper is possible.

[0034] moreover, as a filling layer which uses resin and/or a pigment as a principal component Although it does not limit especially, for example Casein, a dextrin, starch, A carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, Hydroxyethyl cellulose, polyvinyl alcohol, a styrene-butadiene copolymer, A methyl methacrylate-butadiene copolymer, an ethylene-vinyl chloride copolymer, Nature, such as an acrylic ester copolymer, or synthetic resin, and/or a kaolin, A calcium carbonate, clay, talc, a baking kaolin, a DERAMI kaolin, Organic synthesis pigments, such as inorganic pigments, such as a titanium dioxide, an aluminum hydroxide, a silica, and white carbon, or a polystyrene resin particle, a urea-formalin resin particle, and a minute empty capsid, etc. can be used.

[0035] Like art paper, coat paper, and cast coated paper, the base material which prepared the application layer for printing which used as the principal component the pigment other than the base material for exfoliation sheets which prepared the above-mentioned filling layer may be used on the surface of paper.

[0036] In preparing the above-mentioned application layer for printing, it uses adhesives, in order to make pigment application liquid fix pigments and a pigment, and the front face of a base material in addition to a pigment. As these adhesives, the adhesives of the nature or composition of casein, a dextrin, starch, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, polyvinyl alcohol, a styrene-butadiene copolymer, a methyl methacrylate-butadiene copolymer, an ethylene-vinyl chloride copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, an acrylic ester copolymer, etc. are used in the form of a water solution or a water dispersion (emulsion), for example. In addition, in pigment application liquid, various assistants, such as a defoaming agent, a dispersant, antiseptics, and a color, can also be added in the range which does not check the property other than these pigments or adhesives if needed.

[0037] The filling layer application liquid which uses this resin and/or pigment as a principal component is applied with the usual application equipments, such as a blade coating machine, a bar coating machine, an air knife coater, a gravure coating machine, a roll coater, a die coating machine, and a lip coating machine. The amount of applications in this case is preferably adjusted in the range of 4 - 30 g/m² two or more 2 g/m with solid content mass.

[0038] As a remover used for the remover layer formed in the whole surface of the above-mentioned exfoliation sheet, there is especially no limitation and what formed stratum disjunctum by heat curing, ionizing-radiation hardening, etc. is used after an application about two 0.05 - 3 g/m with dry mass in silicone resin, a fluororesin, etc. of the moisture powder type generally used, a solvent mold, or a non-solvent mold. Since non-solvent mold silicone compares with a moisture powder type and is excellent in drying efficiency especially, without using a solvent harmful at the time of the exfoliation stratification, it is used preferably.

[0039] It is desirable that the adhesive strength to the corrugated paper which measured the pressure sensitive adhesive sheet constituted in this way according to the measuring method of the ordinary state

- adhesion of JIS-Z -0237 becomes 80 or more N/m. Incidentally, coloring with a self-color-enhancing pressure sensitive recording layer sufficient by m in less than 80Ns /is not obtained.
- [0040] Moreover, although the thing (it is also called liner loess.) of the shape of a tape without a releasing paper is also developed from a viewpoint of saving resources as one gestalt of a pressure sensitive adhesive label, it may come to prepare the layer printed [mold-release characteristic] in the printing side of art paper or the printing paper like coat paper in this case, and such a layer may be used instead of a remover layer.
- [0041] Although the formation approach of the pressure sensitive adhesive sheet of this invention applies a binder, dries, prepares a binder layer, subsequently sticks it with a surface base material and is usually finished on the remover layer front face of an exfoliation sheet, it may apply a binder to a direct surface base material, and may prepare a binder layer.
- [0042] When forming a pressure sensitive adhesive sheet, by means, such as accommodation of molecular weight, dilution by water, or thickening, a binder is usually adjusted to the viscosity of 10 - 9,000 centipoise extent, and is applied to an exfoliation sheet. As application equipment in this case, a reverse roll coater, a knife coating machine, an air knife coater, a bar coating machine, a blade coating machine, a slot die coating machine, a lip coating machine, a reverse gravure coating machine, etc. are used, for example. In the pressure sensitive adhesive sheet and adhesive tape of this invention, as application equipment, there is especially no limitation and it is manufactured by these general approaches. The amount of applications of a binder is adjusted in the about two 5 - 50 g/m range. When the adhesive ability of the pressure sensitive adhesive sheet obtained and adhesive tape may become inadequate incidentally in less than two 5 g/m and 50 g/m² is exceeded on the other hand, a binder overflows at the time of manufacture of a pressure sensitive adhesive sheet and adhesive tape, or there is a possibility of becoming the cause of cohesive failure, in the case of exfoliation.
- [0043] Next, although the use gestalt of this invention is mentioned and being explained concretely, of course, this invention is not limited to these and may combine each example of use.
- [0044] If it is going to remove a label from adherend when a resin layer is prepared by screen-stencil on a recording layer, using the paper which prepared the self-color-enhancing pressure sensitive recording layer as it became patterns, such as an alphabetic character and a pattern, and this pressure sensitive adhesive sheet is produced to an example of use 1 (alteration prevention label) surface base material, the binder of the part which prepared the resin layer will remain in an adherend side, and a self-color-enhancing pressure sensitive recording layer will color it by the exfoliation resistance. Moreover, if the binder of strong adhesiveness is used at this time, it turns out that the trace remained and the label was opened in the part which has not prepared the resin layer even if it performed sampling and exchange of contents and stuck the label like origin again, since the surface base material was torn or the self-color-enhancing recording layer colored with the impact in that case.
- [0045] When this pressure sensitive adhesive sheet is produced using the transparency PET film which prepared the self-color-enhancing pressure sensitive recording layer to an example of use 2 (alteration prevention label) surface base material and it is going to remove a label from adherend, even if it performs sampling and exchange of contents and sticks a label like origin again because a self-color-enhancing pressure sensitive recording layer colors with the exfoliation stress, it turns out that the trace remained and the label was opened.
- [0046] Moreover, in said example of use, if a request is printed to the opposite side of the recording layer of a surface base material, since it will prevent the design effectiveness's improving, removing a label completely and changing into another label, it is still more desirable. There is especially no limitation in the printing approach in this case, for example, the usual approaches, such as the Toppan Printing method using oxidation-polymerization ink, UV cure ink, etc., a flexographic printing method, an offset-printing method, a screen-stencil method, and a gravure method, can be applied.
- [0047] Furthermore, in said example of use, in case a pressure sensitive adhesive sheet is removed from adherend, it is that a recording layer colors, and since a recording layer colors with the organic solvent when it not only prevents an alteration and forgery, but is going to remove a label by organic solvents, such as toluene, ethanol, a methanol, and an acetone, the alteration of a label becomes difficulty more.
- [0048]
- [Example] Hereafter, it explains to a detail based on an example. Of course, it is not limited to these. Moreover, comparatively, especially the amounts of applications etc. are the section in an example, and a thing altogether shown by solid content mass section and solid content mass %, unless it refuses.
- [0049] Example 1 (production of self-color-enhancing pressure sensitive paper)
- [Adjustment of microcapsule application liquid] Trimer of hexamethylene di-isocyanate which carries out

the heating dissolution of the crystal violet lactone 10 section at the diisopropyl naphthalene 100 section, and has biuret association which is the aromatic series system multiple-valued isocyanate (trade name: millimeter ONETO MR500, Japanese polyurethane company make) 4 section and aliphatic series system multiple-valued isocyanate in this color solution The eight sections were dissolved. This solution was added in the 2% water-solution 300 section of polyvinyl alcohol (trade name-VA-117, Kuraray Co., Ltd. make), it emulsified by the homomixer, and dispersion liquid with a mean particle diameter of 8 micrometers were obtained. After adding the multiple-valued amine 2 section which becomes these dispersion liquid from bisphenol A, epichlorohydrin, and alkylamine and stirring for 15 minutes under a room temperature, the temperature of a system was warmed to 90 degrees C, and it was made to react for 4 hours. It cooled to the room temperature after that, and microcapsule dispersion liquid were obtained. It is amylose tritici to the above-mentioned microcapsule dispersion liquid. The 60 sections, 25% water solution of oxidation denaturation starch The 90 sections were mixed and stirred and microcapsule application liquid was adjusted.

[Adjustment of developer application liquid] 3, 5-JI (alpha-methylbenzyl) salicylic-acid zinc It is toluene about the 100 sections. It dissolves in the 100 sections and is 3% of polyvinyl alcohol water solution. The homomixer was used and emulsified in the 150 sections, steam distillation of the toluene was carried out after that, and the water dispersion of a developer particle was obtained. It is a calcium carbonate to this water dispersion. The 700 sections, zinc oxide The 100 sections, 25% water solution of oxidization denaturation starch The 200 sections, styrene-butadiene copolymer latex The 160 sections were mixed and stirred and developer application liquid was adjusted.

[Formation of a self-color-enhancing pressure sensitive recording layer] Stencil paper of basis-weight 40 g/m² was first used as the surface base material, and on this base material front face, microcapsule application liquid was applied so that desiccation coverage might serve as 4 g/m² by the air knife coater. Subsequently, on it, coating of the developer application liquid was carried out so that desiccation coverage might serve as 6 g/m² by the air knife coater, and target self-color-enhancing pressure sensitive paper was produced.

(Production of a pressure sensitive adhesive sheet)

[Production of an exfoliation sheet] It applied and heat-hardened so that dry mass might serve as 1.0 g/m² in ***** which becomes commercial glassine (trade name: blue Glassine <73> Abekawa Paper company make) from the silicone remover (trade name: LTC-300B, Toray Industries Dow Corning make) 100 section of a solvent mold, and the catalyst (trade name SRX-212, Toray Industries Dow Corning make) 0.8 section.

[Production of a pressure sensitive adhesive sheet] After applying and making the above-mentioned exfoliation sheet dry an acrylic emulsion mold binder (trade name: NIKAZORU L-145, Nippon Carbide Industries Co., Inc. make) so that it may become 22 g/m² with dry weight, the binder layer was stuck the record stratification plane side of the above-mentioned self-color-enhancing pressure sensitive paper, and the target pressure sensitive adhesive sheet was produced.

[0050] On the recording layer of the self-color-enhancing pressure sensitive recording layer paper produced in the example 2 example 1 Ultraviolet curing mold resin (trade name: Seika beam PPC-D -14, great Nissei-ized company make) is applied so that it may become 2.0 g/m² with RI circuit tester. The target pressure sensitive adhesive sheet was produced like the example 1 except quantity of radiation having made it harden by 80 mJ/cm² with conveyor type UV irradiation equipment (trade name: ECS-301G1, eye graphics company make), and having prepared the resin layer.

[0051] As a surface base material which prepares an example 3 self-color-enhancing pressure sensitive recording layer, a commercial polyethylene terephthalate film (trade name: made in [Oriental metallizing company] the lumilux TL coat 50) is used. To a commercial polyethylene lamination releasing paper (trade name: SEPAKKU, the Oji tuck company make) After applying and drying a commercial acrylic solvent mold binder (trade name: KP-1564, Japanese carbide company make) so that it may become 20 g/m² with dry weight, the binder layer was stuck the recording surface side of the surface base material which prepared the above-mentioned self-color-enhancing pressure sensitive recording layer, and the target pressure sensitive adhesive sheet was produced.

[0052] As example 4 binder, the pressure sensitive adhesive sheet was produced like the example 2 except having used the commercial acrylic emulsion mold binder (trade name: TS5001, Japanese carbide company make).

[0053] Thus, the following evaluation was performed about the obtained pressure sensitive adhesive sheet, and the obtained result was shown in Table 1.

[0054] (Evaluation trial item)

[Adhesive strength] Based on the measuring method of the ordinary state adhesion of JIS-Z -0237, the adhesive strength (N/m) after saving on the two following conditions was measured, respectively.

Conditions A: After pressure sensitive adhesive sheet manufacture, after saving for seven days under the ambient atmosphere of the temperature of 23**2 degrees C, and 50**5% of relative humidity, the adhesive strength was measured.

Conditions B: After pressure sensitive adhesive sheet manufacture, after saving for seven days under the ambient atmosphere of the temperature of 40**2 degrees C, and 90**5% of relative humidity, the adhesive strength was measured.

[0055] [Forgery / alteration tightness] At the time of the above-mentioned adhesive strength measurement, the coloring condition of a recording layer was observed and it evaluated in accordance with the following criteria.

O : coloring of a recording layer has been checked.

**: Although coloring of a recording layer can be checked, the coloring concentration is low.

x: Coloring of a recording layer cannot be checked.

[0056] [Comprehensive evaluation] Based on the above-mentioned measurement result, comprehensive evaluation was performed on the following criteria.

O : Conditions A and Conditions B have checked coloring of a recording layer.

O : although coloring of a recording layer can be checked on Conditions A, coloring of a recording layer cannot be checked on Conditions B.

**: Although coloring of a recording layer can be checked on Conditions A, Conditions B or which, or one condition, the coloring concentration is low.

x: Don't color Conditions A and Conditions B.

[0057]

[Table 1]

	接着力		偽造・改ざん防止性		総合評価
	条件A	条件B	条件A	条件B	
実施例1	600	550	○	×	○
実施例2	500	450	○	○	◎
実施例3	470	400	○	×	○
実施例4	100	80	△	△	△

[0058]

[Effect of the Invention] It is having considered as the pressure sensitive adhesive sheet which stuck the binder layer the recording layer side of a surface base material with [like / Table 1] a self-color-enhancing pressure sensitive recording layer in the pressure sensitive adhesive sheet of this invention, and it is that a recording layer colors in case a pressure sensitive adhesive sheet is removed from adherend, and has forged tightness in the alteration tightness and can judge easily whether opening of a package was made, and the practically very useful thing was obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-261840

(P2003-261840A)

(43)公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51)Int.Cl.
C 0 9 J 7/02
133/00

識別記号

F I
C 0 9 J 7/02
133/00

テ-マコ-ト(参考)
Z 4 J 0 0 4
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-61380(P2002-61380)

(22)出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)

(71)出願人 000122298
王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号
(72)発明者 國弘 明
栃木県宇都宮市平出工業団地27番地の2
王子製紙株式会社粘着紙開発研究所内
Fターム(参考) 4J004 AA10 AB01 CA08 CB02 CB03
CC02 DA02 DA03 DB01 DB02
4J040 DF041 DF051 DF09 MA02
MA09 MA10 MB03

(54)【発明の名称】 粘着シート

(57)【要約】

【課題】 記録層の発色によって、証書類の偽造やキャンペーンラベルなどの不正使用、梱包物が開封されたことが容易に判断できる改ざん防止用粘着シートを提供する。

【解決手段】 表面基材、粘着剤層および剥離シートを積層してなる粘着シートにおいて、表面基材上に、塩基性染料を内包したマイクロカプセルと顔色剤とを含有する少なくとも一層の自己発色性感圧記録層を有し、かつ該記録層側に粘着剤層を有することを特徴とする粘着シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面基材、粘着剤層および剥離シートを積層してなる粘着シートにおいて、表面基材上に、塩基性染料を内包したマイクロカプセルと顔色剤とを含有する少なくとも一層の自己発色性感圧記録層を有し、かつ該記録層側に粘着剤層を有することを特徴とする粘着シート。

【請求項2】 前記記録層上に、少なくとも一層の樹脂層を設け、該樹脂層上に粘着剤層を形成させた請求項1記載の粘着シート。

【請求項3】 前記樹脂層が、シリコーン系添加物を含有する紫外線硬化型樹脂または熱硬化型樹脂からなる請求項1または請求項2のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項4】 前記粘着剤が、アクリル系粘着剤であり、かつJIS-Z-0237の常態粘着力の測定方法に準じて測定した段ボールへの接着力が80N/m以上である請求項1～2のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項5】 前記表面基材が、透明なフィルムである請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項6】 前記粘着シートを被着体から剥がす際に、粘着剤が被着体側に残る請求項1～5のいずれか一項に記載の粘着シートの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は粘着シートに関するものである。更に詳しくは、保証書、商品保証ラベルなどの証書類、ラベルを集めることにより何らかの特典が得られるキャンペーンラベル、箱などに梱包された荷物の開封口に貼付する粘着シートであって、記録層の発色によって、証書類の偽造や期限切れの台紙からラベルを剥がして再度利用しようとしたこと、梱包物が開封されたことなどが容易に判断できる改ざん防止用粘着シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 粘着シートは、商業用、事務用、切手等の印紙用、配送伝票用、工程管理用、家庭用等非常に広範囲にわたって使用されている。粘着シートの一般的な構成は、表面基材と剥離シートとの間に粘着剤を挟み込んだ状態にしたものである。最近では、表面基材の一方に剥離剤や離型剤を塗布し、その反対面に粘着剤層を設けて積層する剥離紙の無い物も開発されている。

【0003】 基材には紙、フィルム、合成紙あるいは金属フォイル等が用いられる。粘着シートの剥離シートには、一般的にシリコーン化合物やフッ素化合物の如き剥離剤が塗布される。なお、剥離シート用基材には、グラシン紙のような高密度原紙、クレーコート紙、クラフト紙、上質紙などにポリエチレン等の樹脂フィルムをラミネート加工したラミネート紙、あるいはクラフト紙や上

質紙等にポリビニルアルコール、澱粉などの水溶性高分子等と顔料とを主成分とする塗被層を設けた樹脂コーティング紙等が上げられる。

【0004】 また、粘着剤としては、ゴム系、アクリル系、ビニルエーテル系等のエマルジョン型、溶剤型又は無溶剤型の各種粘着剤が使用される。かかる粘着シートは、商品等に貼付けられ、貼付けされた後は被着体に貼りついたまま永続的に利用される永久接着タイプと、商品等の関係から表示の目的を達成した後は剥離され破棄される再剥離タイプのものもある。

【0005】 粘着シートの使用方法としては、例えば物流管理や製品の内容表示等のラベル、雑誌等に付録として綴じ込まるシール、各種ワッペン、宛先表示票、預かり票、控え票等のフォームを印刷した各伝票から構成される宅配用の配達伝票、切手や印紙などがあるが、最近では各種証書類の偽造や箱などの梱包容器に入った内容物の抜き取りや入れ替えなどを防止する改ざん防止ラベルや偽造防止ラベル等が考えられる。

【0006】 これらの改ざん防止ラベルや偽造防止ラベルは、例えば、脆い基材を表面基材として使用することで、ラベルを剥がした際に基材が破れて開封が確認されるものや、支持体フィルムにあらかじめ基材との密着が悪いインキで印刷しておき、粘着加工を施して、剥離の際にインキ部がフィルム基材から剥がれることで開封が確認されるものである。

【0007】 しかしながら、例えば、脆い基材を用いたものでは、シートに剥離の痕跡を残さず丁寧に剥がすことは可能であり、別のラベルに貼り替えられる可能性もある。また、インキが基材から剥がれるタイプの物も、

30 位置を合わせて再度接着させれば、一旦剥がされたことを目視で判別することは容易でない。また、詳細に観察することで上記の問題を解決することができるとしても、そのためには長い時間と観察者の熟練が必要となり、現実的ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、記録層の発色によって、証書類の偽造やキャンペーンラベルなどの不正使用、梱包物が開封されたことが容易に判断できる改ざん防止用粘着シートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、以下の各発明を包含する。

(1) 表面基材、粘着剤層および剥離シートを積層してなる粘着シートにおいて、表面基材上に、塩基性染料を内包したマイクロカプセルと顔色剤とを含有する少なくとも一層の自己発色性感圧記録層を有し、かつ該記録層側に粘着剤層を形成させた粘着シート。

(2) 前記記録層上に、少なくとも一層の樹脂層を設け、該樹脂層上に粘着剤層を形成させた(1)項記載の粘着シート。

(3) 前記樹脂層が、シリコーン系添加物を含有する紫外線硬化型樹脂または熱硬化型樹脂からなる(1)項または(2)項のいずれか一項に記載の粘着シート。

(4) 前記粘着剤が、アクリル系粘着剤であり、かつJIS-Z-0237の常態粘着力の測定方法に準じて測定した段ボールへの接着力が80N/mm以上である

(1)項～(2)項のいずれか一項に記載の粘着シート。

(5) 前記表面基材が、透明なフィルムである(1)項～(4)項のいずれか一項に記載の粘着シート。

(6) 前記粘着シートを被着体から剥がす際に、粘着剤が被着体側に残る(1)項～(5)項のいずれか一項に記載の粘着シートの使用方法。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、上記した如く、表面基材、粘着剤層および剥離シートを順次積層してなる粘着シートにおいて、表面基材の片面に設けた塩基性染料を内包したマイクロカプセルと顔色剤とを含有する少なくとも一層の自己発色性感圧記録層と粘着剤層とを貼り合せることで、被着体から粘着シートを剥がす際に、その剥離抵抗により記録層が発色し、ラベルの偽造や不正使用、開封されたことを容易に判別できるラベルを提供するものである。そして、このような粘着シートを得るために、表面基材の記録層として、塩基性染料を内包したマイクロカプセルと顔色剤からなる自己発色性感圧記録層を用い、該記録層と粘着剤層とを貼り合せ、被着体からラベルを引き剥がそうとする際、その剥離抵抗により自己発色性感圧記録層が発色するところに特徴がある。

【0011】本発明の表面基材としては、特に限定されるものではなく、上質紙やアート紙、コート紙、キャスト紙などの塗工紙とその原紙、蒸着紙などの紙類、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン、ポリエチレン、塩化ビニル、ポリスチレン、アクリルなどの各種フィルム、合成紙などを用いることができ、粘着シートの使用方法に応じて適宜使用される。即ち、発色により一度剥がしたことを見分けるためには、不透明な紙や合成紙よりも透明なフィルム基材を用いた方が、見分けが容易で好ましい。なお、上記表面基材の他に、自己発色性感圧記録シートをそのまま基材として用いても構わない。

【0012】上記自己発色性記録層を形成する塗被液は、マイクロカプセル、顔色剤、無機顔料、接着剤、スチルト剤から成り、その他の感圧記録シート製造分野で公知の各種助剤を適宜添加することができる。

【0013】マイクロカプセルとしては、コアセルベーション法によるゼラチン系カプセルが主流であったが、現在ではin-situ重合法、界面重合法による合成マイクロカプセルが主流となっており、in-situ重合法によるマイクロカプセル壁膜用樹脂としては、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒ

ド樹脂などが挙げられ、界面重合法によるマイクロカプセル壁膜用樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂などが挙げられる。

【0014】本発明の自己発色性記録層の顔色剤としては、例えば、酸性白土、活性白土、アタバランジャイト、ゼオライト、ペントナイト、シリカ、ケイ酸アルミニなどの無機系顔色剤と、フェノール-アルデヒド重合体、フェノール-アセチレン重合体などのフェノール重合体、サリチル酸誘導体などの有機系顔色剤等が挙げられる。

中でも、有機系顔色剤は、無機系顔色剤に比べて印字密度が高く、また耐光性に優れているので好ましい。

【0015】上記有機系顔色剤としては、例えば、サリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3-tert-ブチル-5-メチルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-シクロヘキシル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-(α , α -ジメチルベンジル)-5-メチルサリチル酸、3,5-ジ-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-(α -メチルベンジル)-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸、1-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-4-[4-カルボキシ-5-ヒドロキシ)フェニル]-1-ナフトエ酸、3-メチル-5-(イソ)ノニルサリチル酸、3-

メチル-5-(イソ)ドデシルサリチル酸、3-メチル-5-(イソ)ペンタデシルサリチル酸、3-メチル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-メチル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-sec-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチル-6-メチルサリチル酸、3-tert-ブチル-5-フェニルサリチル酸、3,5-ジ-tert-アミルサリチル酸、3-シクロヘキシル-5-(イソ)ノニルサリチル酸、3-フェニル-5-(イソ)ノニルサリチル酸、3-(α -メチルベンジル)-5-

メチル-5-(イソ)ノニルサリチル酸、3-イソプロピル-5-(イソ)ノニルサリチル酸、3-(イソ)ノニルサリチル酸、3-(イソ)ノニル-5-メチルサリチル酸、3-(イソ)ノニル-5-シクロヘキシルサリチル酸、3-(イソ)ノニル-5-フェニルサリチル酸、3-(イソ)ノニル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-(イソ)ノニル-5-(4, α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-(イソ)ノニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-(α , α -ジメチルベンジル)-5-(イソ)ノニルサリチル酸、5-

(イソ)ノニルサリチル酸、3-(イソ)ノニル-6-

メチルサリチル酸、3-tert-ブチル-5-(イソ)ノニルサリチル酸、3,5-ジ(イソ)ノニルサリチル酸、3-(イソ)ドデシル-5メチルサリチル酸、3-(イソ)ドデシル-6-メチルサリチル酸、3-イソプロピル-5-(イソ)ドデシルサリチル酸、3-(イソ)ドデシル-5-エチルサリチル酸、5-(イソ)ドデシルサリチル酸、3-(イソ)ペンタデシルサリチル酸、3-(イソ)ペンタデシル-5-メチルサリチル酸、3-(イソ)ペンタデシル-6-メチルサリチル酸、5-(イソ)ペンタデシルサリチル酸、3-シクロヘキシル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-フェニル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-(α -メチルベンジル)-6-メチルサリチル酸、3-(α -メチルベンジル)-6-メチルサリチル酸、3-(α -メチルベンジル)-5-フェニルサリチル酸、3-(α -メチルベンジル)-5-プロモサリチル酸、3-(α ,4-ジメチルベンジル)-5-メチルサリチル酸、3,5-ジ(α ,4-ジメチルベンジル)サリチル酸、3-(α , α -ジメチルベンジル)-6-メチルサリチル酸、5-(4-メチルメチルベンジル)サリチル酸、ベンジル化スチレン化サリチル酸、2-ヒドロキシ-3-(α , α -ジメチルベンジル)-1-ナフトエ酸または3-ヒドロキシ-7-(α , α -ジメチルベンジル)-2-ナフトエ酸、ビネン化サリチル酸、ベンジル化スチレン化サリチル酸などの芳香族カルボン酸及び多価金属塩が挙げられる。多価金属の具体的な例としては、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル等が挙げられる。これらは、単独または混合して使用される。

【0016】本発明のマイクロカプセルに内包される塩基性染料としては、例えば、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリドなどのトリアリールメタン系化合物、4,4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなどのジフェニルメタン系化合物、7-ジエチルアミノ-3-クロロフルオラン、7-ジエチルアミノ-3-クロロ-2-メチルフルオラン、2-フェニルアミノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオランなどのフルオラン系化合物、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなどのチアジン系化合物、3-メチル-3-スピロ-ジナフチラン、3-エチル-3-スピロ-ジナフチラン、3-ブロビル-3-スピロ-ジベンゾビペランなどのスピロ系化合物などが挙げられ

る。

【0017】無機顔料としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等が適宜使用される。接着剤としては、例えば、澱粉、カゼイン、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等が配合される。スチルト剤としては、カプセルより大きな粒子径を有する澱粉粒、セルロース粉末、無機粉末などが使用される。

【0018】自己発色性感圧記録層は、上記各塗被液成分を混合攪拌した後、基材に塗布するか、もしくはカプセルを含む塗被液と顕色剤を含む塗被液を別々に調製し、基材に積層塗布することにより得られる。塗布量は特に限定しないが、乾燥重量で5~12g/m²程度、エアナイフコーナー、ブレードコーナー、ロールコーナー、サイズプレスコーナー、ゲートロールコーナー、カーテンコーナー、ショートドウェルコーナーなどの通常の塗工装置によって基材に塗布される。

【0019】次に、表面基材の記録層上に、粘着剤層中の可塑化物質による記録層の発色不良を防止するので、少なくとも一層の樹脂層を設けることが好ましい。さらに、シリコーン系添加物を含有する紫外線硬化樹脂または熱硬化型樹脂を用いた樹脂層を設けることで、ラベルを引き剥がす際に粘着剤が被着体側に残り、改ざん防止効果が向上するので好ましい。

【0020】上記紫外線硬化型の樹脂組成物としては、光重合性のモノマー、プレポリマー又はポリマーと、光重合開始剤を必須成分として含有する重合性樹脂組成物

であって、一般に電離放射線硬化性物質と称される不飽和結合基を有する化合物のモノマー、プレポリマー、ポリマーのいずれでも良い。これらの樹脂組成物としては、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アリル、ジ(メタ)アクリル酸(トリ)エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸(ポリ)ブロビレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブタンジオールジアクリレートなどのアクリル酸エステル系樹脂、(メタ)アクリル酸グリシルなどのエポキシアクリレート樹脂、ヒドロキシアクリレートとジイソシアネートからなるウレタンアクリレート

、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アリル、ジ(メタ)アクリル酸(トリ)エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸(ポリ)ブロビレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-1,6-ヘキサンジオール、1,4-ブタンジオールジアクリレートなどのアクリル酸エステル系樹脂、(メタ)アクリル酸グリシルなどのエポキシアクリレート樹脂、ヒドロキシアクリレートとジイソシアネートからなるウレタンアクリレート

系樹脂などが挙げられる。

【0021】光重合開始剤としては、イソブチルベンゾインエーテル、イソブロビルベンゾインエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル類、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシムなどの α -アシロキシムエステル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、ヒドロキシクロヘキシルフェノルケトンなどのベンジルケタール類、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどのアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン、1-クロロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソブロビルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロベンゾフェノンなどのケトン類が挙げられる。

【0022】また、熱硬化型の樹脂組成物は、架橋剤およびこの架橋剤と反応する官能基を有する樹脂であって、熱で架橋硬化する樹脂である。これらの樹脂組成物としては、例えばフェノキシ樹脂、ポリビニルチラール樹脂、セルロースアセテートプロピオネット、セルロースアセテートブチレートなどの架橋剤と反応する基を有した樹脂や官能基を有するモノマーと他のモノマーの共重合体、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ヒドロキシプロビルアクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体などを挙げることができる。

【0023】熱架橋における架橋剤としては、イソシアネート系、アミノ樹脂系、フェノール樹脂系、アミン系、エポキシ系等が挙げられ、これらの架橋剤の添加量は、樹脂中に含まれる官能基の数に対する架橋剤の官能基の比が0.01~3となるように添加することができる。

【0024】また、これらの樹脂層には、ラベルの耐候性を持たせる目的で、紫外線吸収剤を添加しても良い。この場合、樹脂層を一層としても良いが、紫外線吸収剤を含有した層と別の層とを積層させた二層構成にしても良い。紫外線吸収剤としては、特に限定されるものではなく、公知の紫外線吸収剤を適宜使用でき、樹脂に対する紫外線吸収剤の添加量は、樹脂固形分100質量部に対して5~50質量部、好ましくは10~30質量部とすることが好ましい。

【0025】これら樹脂層の塗布は、エアナイフコーナー、ブレードコーナー、ロールコーナー、サイズプレスコーナー、ゲートロールコーナー、カーテンコーナー、ショートドウェルコーナー、グラビアコーナー、ダイコーナー、リップコーナーなどの通常の塗工装置を用いても良いし、凸版、フレキソ、オフセット、スクリーン、グラビアなどの各種印刷方式を用いて塗布しても良

い。上記樹脂層は、0.5~8μm、好ましくは1~5μmの厚みに塗布されることが好ましい。因みに、0.5μm未満であると、樹脂層の粘着剤層に対するパリヤー性が十分に発揮されず、一方、改ざん防止機能を有さないことがあり、8μmを越えると、樹脂の剛直性が増し、少しの曲げ応力で樹脂が割れてしまい、目的の発色前に記録層が発色してしまうので好ましくない。

【0026】本発明のアクリル系粘着剤としては、その主成分である共重合体がアクリル系モノマーを主成分とした共重合体であって、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、これらアクリル系モノマー以外で、共重合可能なモノマーとしては、例えばクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、モノアルキルマレイン酸、モノアルキルイタコン酸、モノアルキルフマル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマー、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、スチレン、エチレン等が挙げられる。

【0027】上記のモノマーを用いた共重合体の製造方法については、特に限定されるものではなく、例えば、水、溶剤、連鎖移動剤、重合開始剤等の存在下で溶液重合する方法や、乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤、分散剤等の存在下の水系でエマルジョン重合する方法などの公知の方法で製造される。

【0028】重合の際に使用される重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、過酸化水素、ベンゾイルバーオキサイド、ラウリルバーオキサイド等の過酸化物、過硫酸アンモニウムと亜硫酸ソーダ、酸性亜硫酸ソーダ等との組合せからなる、いわゆるレドックス系の重合開始剤等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、通常重合と共にするモノマー全量に対して、0.2~2質量%、好ましくは0.3~1質量%程度とするのがよい。

【0029】共重合に際して添加する連鎖移動剤として

は、オクチルメルカブタン、ノニルメルカブタン、デシルメルカブタン、ドデシルメルカブタン等のアルキルメルカブタン類、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸ノニル、チオグリコール酸-2-エチルヘキシリ、 β -メルカブトプロピオン酸-2-エチルヘキシリ等のチオグリコール酸エステル類、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテン、1-メチル-4-イソブロピリデン-1-シクロヘキセン等を挙げることが出来る。特に、チオグリコール酸エステル類、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテン、1-メチル-4-イソブロピリデン-1-シクロヘキセンを使用した場合には、得られる共重合体が低臭気となり好ましい。なお、連鎖移動剤の使用量は、重合させる全モノマーの0.001~3質量%程度調節される。

【0030】さらに、粘着剤の物性を整えるために、可塑化物質を添加することもできる。可塑化物質としては、例えば、グリセリン、ソルビット、マンニット、ズルシット、イジット、エリトリット、アラビット、アドニット等の糖アルコール類、ポリエチレンオキシドもしくはポリプロピレンオキシドとグリセリン、キシリッド・トリオキシソブタン、ソルビットなどの多価アルコールとの共重合体やポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールや、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等のノニオン性の界面活性剤等が挙げられる。なお、これらの可塑化物質の中でも、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル、ポリオキシ高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレンオレエート等のポリオキシエチレンアルキルエステルなどのノニオン性の界面活性剤は、添加後の粘着剤の安定性がよく、基材への染み出しありないので好ましい。この物質は粘着性能を考慮して、添加量は、共重合体100質量%に対して10質量%以下、好ましくは0.5~10質量%の範囲で使用することがよい。

【0031】また、乳化重合において粘着剤を製造する際にも、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル、ポリオキシ高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレンオレエート等のポリオキシエチレンアルキルエステルなどのノニオン性の界面活性剤を乳化剤として使用すると、粘着剤塗工時に気泡が発生しにくくのでより望ましい。

【0032】重合時のモノマー濃度は、通常30~70

質量%、好ましくは40~60質量%程度が適当である。また、重合反応は、通常60~100°Cの温度条件下で、2~8時間かけて行われる。さらに、濡れ剤、レベリング剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤等を適宜添加することができる。また、特に望むならば、粘着剤の性能、特にポリオレフィン系被着体に対する接着力、凝集力等の物性を向上させる目的で、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル系共重合体を添加することもできる。これらの物質は、粘着性のバランスを考慮して、共重合体100質量%に対して、3~30質量%添加することが好ましい。

【0033】本発明の剥離シート用基材は、特に限定されるものではなく、フィルム、合成紙、ポリエチレンを上質紙やグラシン紙などにラミネートした、いわゆるポリラミ紙、クレーコート紙、グラシン紙やクラフト紙または上質紙等に、例えばカゼイン、デキストリン、澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル共重合体等の天然または合成樹脂および/または顔料とを主成分とした目止め層を設けた基材などを挙げることができる。これらの剥離シート用基材は、製品としての粘着シートの用途により適宜使い分けられ、例えば、ラベルとしてオートラベラー等で使用される場合は、光電管適性を有するグラシン紙が好ましく、また、古紙原料としてリサイクルされる用途であれば、フィルム、合成紙、ポリラミ紙以外の離解可能な基材を使用することが好ましい。

【0034】また、樹脂および/または顔料を主成分とする目止め層としては、特に限定するものではないが、例えばカゼイン、デキストリン、澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、アクリル酸エステル共重合体等の天然または合成樹脂、および/またはカオリン、炭酸カルシウム、クレーラー、タルク、焼成カオリン、デラミカオリン、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、ホワイトカーボン等の無機顔料、或いはポリスチレン樹脂微粒子、尿素-ホルマリン樹脂微粒子、微小中空粒子等の有機合成顔料等を用いることができる。

【0035】上記目止め層を設けた剥離シート用基材の他に、例えばアート紙、コート紙、キャスト塗被紙等のように、紙の表面に顔料を主成分とした印刷用塗被層を設けた基材を用いてもよい。

【0036】上記印刷用塗被層を設ける場合には、顔料塗被液に、顔料以外に顔料同士および顔料と基材の表面

とを固着させるために接着剤を使用する。かかる接着剤としては、例えばカゼイン、デキストリン、澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニアルコール、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル共重合体等の、天然または合成の接着剤が、水溶液または分散液（エマルジョン）の形で使用される。なお、顔料塗被液にはこれら顔料や接着剤の他に、その性質を阻害しない範囲で、消泡剤、分散剤、防腐剤、染料等の種々の助剤を必要に応じて、添加することもできる。

【0037】かかる樹脂および／または顔料を主成分とする目止め層塗被液は、ブレードコーティング、バーコーター、エアーナイフコーティング、グラビアコーティング、ロールコーティング、ダイコーティング、リップコーティング等の通常の塗被装置で塗被される。この場合の塗被量は、固体分質量で 2 g/m^2 以上、好ましくは $4\sim30\text{ g/m}^2$ の範囲で調節される。

【0038】上記剥離シートの一面に形成する剥離剤層に用いる剥離剤としては、特に限定ではなく、一般に使用される分散型、溶剤型あるいは無溶剤型のシリコーン樹脂やフッ素樹脂等を乾燥質量で $0.05\sim3\text{ g/m}^2$ 程度塗被後、熱硬化、電離放射線硬化等によって剥離層を形成したものが使用される。中でも、無溶剤型シリコーンは、剥離層形成時に有害な溶剤を使用することもなく、また分散型に比べ、乾燥効率に優れるため、好ましく使用される。

【0039】かくして構成される粘着シートを、JIS-Z-0237の常態粘着力の測定方法に準じて測定した段ボールへの接着力が、 80 N/m 以上となることが好ましい。因みに、 80 N/m 未満では、自己発色性感圧記録層の十分な発色が得られない。

【0040】また、粘着ラベルの一形態として、省資源の観点から、剥離紙のないテープ状のもの（ライナーレスとも称す。）も開発されているが、この場合はアート紙やコート紙の如き印刷紙の印刷面に離型性被印刷層を設けてなるもので、このような層を剥離剤層の代わりに使用しても構わない。

【0041】本発明の粘着シートの形成方法は、通常、剥離シートの剥離剤層表面上に粘着剤を塗被、乾燥して粘着剤層を設け、次いで表面基材と貼り合わせて仕上げられるが、直接表面基材に粘着剤を塗被して粘着剤層を設けても構わない。

【0042】粘着シートを形成する場合、粘着剤は分子量の調節、水による希釈、或いは増粘等の手段によって、通常 $10\sim9,000$ センチポイス程度の粘度に調節して剥離シートに塗被される。この場合の塗被装置としては、例えばリバースロールコーティング、ナイフコーティ

10 12
一、エアーナイフコーティング、バーコーター、ブレードコーティング、スロットダイコーティング、リップコーティング、リバースグラビアコーティング等が使用される。本発明の粘着シート及び粘着テープにおいて、塗被装置として特に限定ではなく、これらの一般の方法で製造される。粘着剤の塗被量は、 $5\sim50\text{ g/m}^2$ 程度の範囲で調節される。因みに、 5 g/m^2 未満では、得られる粘着シート及び粘着テープの接着性能が不十分となることがあり、一方、 50 g/m^2 を越えると、粘着シート及び粘着テープの製造時に粘着剤がはみ出したり、剥離の際に凝集破壊の原因となるおそれがある。

【0043】次に、本発明の使用形態を挙げて具体的に説明するが、勿論本発明はこれらに限定されるものではなく、各使用例を組み合わせても良い。

【0044】使用例1

（改ざん防止ラベル）表面基材に、自己発色性感圧記録層を設けた紙を用い、また記録層上に樹脂層をスクリーン印刷で文字や絵柄などのパターンとなるようにして設けて該粘着シートを作製した場合、被着体からラベルを剥がそうとすると、樹脂層を設けた部分の粘着剤は被着体側に残り、その剥離抵抗により自己発色性感圧記録層が発色する。また、この時、強粘着性の粘着剤を使用していれば、樹脂層を設けていない部分で、表面基材が破れてしまったり、その際の衝撃で自己発色性感圧記録層が発色するので、内容物の抜き取りや入れ替えを行って、再度ラベルを元のように貼り付けても、痕跡が残りラベルが開封されたことが分かる。

【0045】使用例2

（改ざん防止ラベル）表面基材に、自己発色性感圧記録層を設けた透明PETフィルムを用いて該粘着シートを作製した場合、被着体からラベルを剥がそうとすると、その剥離応力により自己発色性感圧記録層が発色することで、内容物の抜き取りや入れ替えを行って、再度ラベルを元のように貼り付けても、痕跡が残りラベルが開封されたことが分かる。

【0046】また、前記使用例においては、表面基材の記録層の反対側に、所望の印刷を施すと、意匠効果が向上し、ラベルを完全に剥がして別のラベルに変えることを防ぐのでさらに好ましい。この場合の印刷方法には特に限定ではなく、例えば、酸化重合インキ、UVキュアインキなどを用いた凸版印刷方式、フレキソ印刷方式、オフセット印刷方式、スクリーン印刷方式、グラビア印刷方式などの通常の方法が適用できる。

【0047】さらに、前記使用例においては、粘着シートを被着体から剥がす際に、記録層が発色することで、改ざん、偽造を防止するだけではなく、例えば、トルエン、エタノール、メタノール、アセトンなどの有機溶剤でラベルを剥がそうとした場合に、その有機溶剤により記録層が発色するので、ラベルの改ざんがより困難になる。

【0048】

【実施例】以下、実施例に基づいて詳細に説明する。勿論これらに限定されるものではない。また例中の部、割合、塗被量等は特に断わらないかぎり、全て固形分質量部、固形分質量%で示すものである。

【0049】実施例1

(自己発色性感圧記録紙の作製)

【マイクロカプセル塗被液の調整】ジイソプロピルナフタレン100部にクリスタルバイオレットラクトン10部を加熱溶解し、この染料溶解液中に芳香族系多価イソシアネート（商品名：ミリオネートMR500、日本ボリウレタン社製）4部と脂肪族系多価イソシアネートであるビウレット結合を有するヘキサメチレンジイソシアネートの3量体8部を溶解した。この溶液をポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ社製）の2%水溶液300部中に添加し、ホモミキサーによって乳化し平均粒径8μmの分散液を得た。この分散液にビスフェノールAとエピクロルヒドリンとアルキルアミンからなる多価アミン2部を添加し室温下で15分間攪拌した後、系の温度を90°Cまで加温して4時間反応させた。その後室温まで冷却してマイクロカプセル分散液を得た。上記マイクロカプセル分散液に小麦澱粉60部、酸化変性澱粉の25%水溶液90部を混合、攪拌してマイクロカプセル塗被液を調整した。

【顔色剤塗被液の調整】3,5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛100部をトルエン100部に溶解し、3%のポリビニルアルコール水溶液150部中にホモミキサーを用いて乳化し、その後トルエンを水蒸気蒸留して顔色剤微粒子の水分散液を得た。この水分散液に炭酸カルシウム700部、酸化亜鉛100部、酸化変性澱粉の25%水溶液200部、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス160部を混合、攪拌して顔色剤塗被液を調整した。

【自己発性感圧記録層の形成】まず坪量40g/m²の原紙を表面基材とし、該基材表面上に、マイクロカプセル塗被液をエアナイフコーティングにより乾燥塗布量が4g/m²となるように塗布した。次いで、その上に顔色剤塗被液をエアナイフコーティングにより乾燥塗布量が6g/m²となるように塗工して、目的の自己発性感圧記録紙を作製した。

(粘着シートの作製)

【剥離シートの作製】市販のグラシン紙（商品名：青グラシン<73>、安部川製紙社製）に溶剤型のシリコン剥離剤（商品名：LTC-300B、東レ・ダウコニング社製）100部、触媒（商品名SRX-212、東レ・ダウコニング社製）0.8部からなる組成物を乾燥質量が1.0g/m²となるように塗被、熱硬化した。

【粘着シートの作製】上記剥離シートに、アクリルエマルジョン型粘着剤（商品名：ニカゾールL-145、日

本カーバイド工業社製）を乾燥重量で22g/m²となるように塗被、乾燥させた後、上記の自己発性感圧記録紙の記録層面側と粘着剤層を貼り合せて、目的の粘着シートを作製した。

【0050】実施例2

実施例1で作製した自己発性感圧記録層紙の記録層上に、紫外線硬化型樹脂（商品名：セイカビームPPC-D-14、大日精化社製）をRIテスターにて2.0g/m²となるように塗布し、コンベアータイプUV照射装置（商品名：ECS-301G1、アイグラフィックス社製）にて照射線量が80mJ/cm²で硬化させて樹脂層を設けた以外は、実施例1と同様にして、目的の粘着シートを作製した。

【0051】実施例3

自己発性感圧記録層を設ける表面基材として、市販のポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：ルミラーTLコート50、東洋メタライジング社製）を用い、市販のポリエチレンラミネート剥離紙（商品名：セパック、王子タック社製）に、市販のアクリル溶剤型粘着剤（商品名：KP-1564、日本カーバイド社製）を乾燥重量で20g/m²となるように塗被、乾燥させた後、上記の自己発性感圧記録層を設けた表面基材の記録面側と粘着剤層を貼り合せて、目的の粘着シートを作製した。

【0052】実施例4

粘着剤として、市販のアクリルエマルジョン型粘着剤（商品名：TS5001、日本カーバイド社製）を使用した以外は、実施例2と同様にして粘着シートを作製した。

【0053】このようにして得られた粘着シートについて、下記の評価を行い、得られた結果を表1に示した。

【0054】(評価試験項目)

【接着力】JIS-Z-0237の常態接着力の測定方法に準拠し、下記の二つの条件で保存した後の接着力(N/m)をそれぞれ測定した。

条件A：粘着シート製造後、温度23±2°C、相対湿度50±5%の雰囲気下に7日間保存した後、その接着力を測定した。

条件B：粘着シート製造後、温度40±2°C、相対湿度90±5%の雰囲気下に7日間保存した後、その接着力を測定した。

【0055】〔偽造・改ざん防止性〕上記接着力測定時に、記録層の発色状態を観測し、以下の基準に従い評価した。

○：記録層の発色が確認できた。

△：記録層の発色が確認できるが、その発色濃度が低い。

×：記録層の発色が確認できない。

【0056】〔総合評価〕上記測定結果に基づき、以下の基準で総合評価を行った。

◎：条件A、条件Bとともに、記録層の発色が確認でき
た。

○：条件Aでは記録層の発色が確認できるが、条件Bで
は記録層の発色が確認できない。

△：条件A、条件B共に、またはどちらか一条件で記録*

* 層の発色は確認できるが、その発色濃度が低い。

×：条件A、条件B共に発色しない。

【0057】

【表1】

	接着力		偽造・改ざん防止性		総合評価
	条件A	条件B	条件A	条件B	
実施例1	600	550	○	×	○
実施例2	500	450	○	○	◎
実施例3	470	400	○	×	○
実施例4	100	80	△	△	△

【0058】

【発明の効果】表1の如く、本発明の粘着シートは、自
己発色性感圧記録層を有した表面基材の記録層側と粘着
剤層とを貼り合せた粘着シートとしたことで、粘着シ
ー

トを被着体から剥がす際に、記録層が発色することで、
梱包物の開封がなされたかを容易に判断できる改ざん防
止性、さらに偽造防止性を有し、実用上極めて有用なも
のが得られた。
20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.